

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-242852

(43)Date of publication of application : 27.09.1990

(51)Int.Cl.

C08L 71/12

C08F299/00

C08L 9/00

C08L 71/12

(21)Application number : 02-033466

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 13.02.1990

(72)Inventor : ITO MUNEHIKO

SAKAMOTO TAKAAKI

MAEDA SHUJI

HEIUCHI TAKAHIRO

KOSEKI TAKAYOSHI

## (54) MODIFICATION OF SOLID SUBSTANCE OF POLYPHENYLENE OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve heat resistance, solvent resistance and physical strength of solidified substance of polyphenylene oxide by blending polyphenylene oxide with a crosslinkable polymer and a specific crosslinkable monomer and radically crosslinking the blend in solution.

CONSTITUTION: (A) 100pts.wt. polyphenylene oxide (PPO for short), preferably the polymer having about 50,000 weight-average molecular weight is blended with preferably 1-90pts.wt. total amounts of (B) a crosslinkable polymer selected from 1,2-polybutadiene, styrene butadiene copolymer, rubbers, etc., and (C) a crosslinkable monomer (e.g. trimethylolpropane trimethacrylate) comprising tri- or polyfunctional (meth)acrylate and optionally 0.05-5pts.wt. radical generator, mixed in a solution, made into a sheet by casting method, dried and radically crosslinked to modify a solidified substance of PPO.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-242852

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 71/12  
C 08 F 299/00  
C 08 L 9/00  
71/12

識別記号

LQP  
MRM  
LBR  
LQM

庁内整理番号

7921-4J  
7445-4J  
6770-4J  
7921-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)9月27日

審査請求 有 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンオキサイド固化物の改質法

⑯ 特 願 平2-33466

⑰ 出 願 昭60(1985)12月23日

⑱ 特 願 昭60-291232の分割

⑲ 発 明 者	伊 藤	宗 彦	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 発 明 者	坂 本	高 明	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 発 明 者	前 田	修 二	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 発 明 者	堀 内	隆 博	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 発 明 者	小 関	高 好	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電工株式会社			大阪府門真市大字門真1048番地
㉑ 代 理 人	弁理士 松本 武彦			

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリフェニレンオキサイド固化物の改質法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリフェニレンオキサイドに対し架橋性ポリマと架橋性モノマを配合し溶液混合したものをラジカル架橋させるポリフェニレンオキサイド固化物の改質法であって、前記架橋性モノマとして(メタ)アクリレートを用いることを特徴とするポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(2) 架橋性ポリマが、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、スチレンブタジエンコポリマ、変性1,2-ポリブタジエン、および、ゴム類からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(3) (メタ)アクリレートが、エステルアクリレート類、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エーテルアクリレート類、メラミンアクリレート類、アルキドアクリレート類、シ

リコンアクリレート類、エステルメタクリレート類、エポキシメタクリレート類、ウレタンメタクリレート類、エーテルメタクリレート類、メラミンメタクリレート類、アルキドメタクリレート類、シリコンメタクリレート類からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(4) ポリフェニレンオキサイド100重量部に対し、架橋性ポリマおよび架橋性モノマが合計1～90重量部の割合で配合される特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(5) ポリフェニレンオキサイドに対し架橋性ポリマと架橋性モノマを配合し溶液混合したものをシートとする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(6) シートとすることを、キャストニング法により行う特許請求の範囲第5項記載のポリフェニ

レンオキサイド固化物の改質法。

(7) ラジカル架橋させることを、ポリフェニレンオキサイドに対し架橋性ポリマと架橋性モノマおよびラジカル発生剤を配合し溶液混合したものをラジカル発生剤の分解温度以上の温度に加熱することにより行う特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (技術分野)

この発明は、ポリフェニレンオキサイド固化物の改質法に関する。

#### (背景技術)

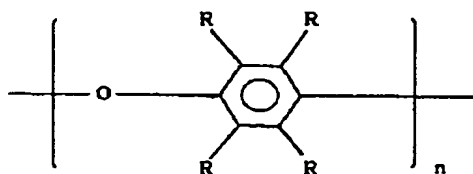
従来、電子材料用途のフィルム材料としては、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムなどが多く使用されている。しかし、ポリエステルフィルムは半田耐熱性を有していないという欠点があり、ポリイミドフィルムは良好な性能を示すものの非常に高価であるという欠点がある。

比較的高いガラス転移点を示す材料としては、

ニレンオキサイド固化物の改質法を要旨としている。

以下に、この発明を詳しく説明する。

ここで、ポリフェニレンオキサイド（ポリフェニレンエーテルともいう。以下、「PPO」と記す）は、たとえば、次の一般式



ここに、Rは、水素または炭素数1～3の炭化水素基を表し、各Rは、同じであってもよく、異なってもよい。

で表されるものであり、その一例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)が挙げられる。

ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリサルホンなどがあるが、これらのほとんどが熱可塑性樹脂であり、半田耐熱性などの特性が劣る。

ポリフェニレンオキサイドも熱可塑性樹脂であるが、比較的安価であり比較的高い融点をもっているため、この物性を向上させることができるようにすることが考えられた。

#### (発明の目的)

この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであって、耐熱性、耐溶剤性、物理強度を向上させるポリフェニレンオキサイド固化物の改質法を提供することを目的とする。

#### (発明の開示)

この発明は、上記の目的を達成するために、ポリフェニレンオキサイドに対し架橋性ポリマと架橋性モノマを配合し溶液混合したものをラジカル架橋させるポリフェニレンオキサイド固化物の改質法であって、前記架橋性モノマとして(メタ)アクリレートを用いることを特徴とするポリフェ

このようなPPOは、たとえば、USP4059568号明細書に開示されている方法で合成することができる。たとえば、2,6-キシレノールを、触媒の存在下で、酸素を含む気体およびメタノールと酸化カップリング反応させて、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)を得る方法であるが、この方法に限らない。ここで、触媒としては、銅(I)化合物、N・N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、ブチルジメチルアミンおよび臭化水素を含むものである。メタノールは、これを基準にして2～15重量%の水を反応混合系に加え、メタノールと水の合計が5～25重量%の重合溶媒となるようにして用いる。PPOは、特に限定するものではないが、たとえば、重量平均分子量(Mw)が50,000、分子量分布Mw/Mn=4.2(Mnは数平均分子量)のポリマが好ましく使用される。

架橋性ポリマとしては、とくにこれらに限定される訳ではないが、たとえば、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、スチレンブタ

ジエンコポリマ、変性1・2-ポリブタジエン（マレイン変性、アクリル変性、エポキシ変性）、ゴム類などが挙げられ、それぞれ、単独でまたは2つ以上併せて用いられる。ポリマ状態は、エラストマーでもラバーでもよいが、成膜性を向上させるということから特に高分子量のラバー状がよい。

PPOに対し、架橋性ポリマと2官能以下の架橋性モノマおよびラジカル発生剤を配合したもの（以下、このようなものを「PPO樹脂組成物」と称する）を後記のキャストリング法によりシートにする際に、その成膜性を良くするという点からは、ポリスチレンを、この発明の目的達成を妨げない範囲で用いるようにするのが好ましい。なお、ポリスチレンとしては、高分子量のものが成膜性を向上させるという点から望ましい。

架橋性モノマとしては、たとえば、エステルアクリレート類、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エーテルアクリレート類、メラミンアクリレート類、アルキドアクリレート類

、シリコンアクリレート類などのアクリレート類、エステルメタクリレート類、エポキシメタクリレート類、ウレタンメタクリレート類、エーテルメタクリレート類、メラミンメタクリレート類、アルキドメタクリレート類、シリコンメタクリレート類などのメタクリレート類などが挙げられ、これらは、3官能以上の多官能でもよく、2官能以下でもよいが、3官能以上の多官能の方がこのましい。これらは、それぞれ、単独であるいは2つ以上併せて用いられるが、特にこれらに限定される訳ではない。

架橋性ポリマと架橋性モノマは、架橋（硬化）させることにより、PPOを、その特性を損なわずに耐熱性などを向上させるなどのために用いられる。

このほか、PPO樹脂組成物には、必要に応じて、ラジカル発生剤（開始剤）が用いられる。ラジカル発生剤としては、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2・5-ジメチル-2

・5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、2・5-ジメチル-2・5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、 $\alpha$ ・ $\alpha'$ -ビス（tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル）ベンゼン〔1・4（または1・3）-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンともいう）などの過酸化物、日本油脂㈱のビスクミルなどがあげられ、それぞれ、単独でまたは2つ以上併せて用いられるが、これらに限定されない。紫外線の照射などによりラジカルを生じる化合物を用いるようでもよい。

前記のような原材料を、たとえば、溶剤を用いて混合する。溶剤としては、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトンなどのケトン類などがあり、これらをそれぞれ単独でまたは2つ以上混合して用いることができるが、これらに限定されない。

配合割合は、特に限定されないが、PPO100重量部に対し、架橋性モノマおよび架橋性ポリマの合計量を1～90重量部（より好ましくは5～20重量部）、ラジカル発生剤を用いる場合は、ラジカル発生剤を0.05～5重量部の割合とするのが好ましい。

これらの原材料は、溶剤を用いて混合するが、その場合、特に限定されないが、溶液濃度は、溶剤がハロゲン化炭化水素である場合20～30%、溶剤が芳香族炭化水素である場合40～50%が良い。これは溶剤に対するPPOの溶解度によるもので、目安としては、用いる溶剤の沸点付近での溶液粘度が5000cP以下ぐらいが望ましい。このようにしてPPO樹脂組成物の溶液が得られる。

このPPO樹脂組成物の溶液は、たとえば、適宜のものの上に流延または塗布するなどして薄膜にされたのち乾燥させられて溶剤を除去されること（キャストリング法）により、固化物とすることができる。このキャストリング法によれば、樹

脂を溶融させる必要がなく、コストがかかるカレンダー法によらず、しかも低温でPPO樹脂組成物のシートなどの固化物をつくることのできるものである。なお、固化物は硬化物も含めることにする。

前記キャストリング法について、より詳しく述べれば、これは、上記PPO樹脂組成物またはその原材料を上記の溶剤に溶かして混合した溶液を、鏡面処理した鉄板またはキャストリング用キャリアーフィルムなどの上に、たとえば、5～700（好ましくは、5～500） $\mu\text{m}$ の厚みに流延または塗布し、十分に乾燥させて溶剤を除去することによりシートを得るというものである。なお、ここでシートとは、フィルム、膜、テープなどといわれているものを含み、厚み方向に直交する面の広がり、長さについては特に限定はなく、厚みについても用途などに応じて種々設定することが可能である。上記キャストリング用キャリアーフィルムとしては、特に限定するわけではないが、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET

」と略す）フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムなど上記溶剤に不溶のものが好ましく、かつ、離型処理されているものが好ましい。キャストリング用キャリアーフィルムに流延または塗布されたPPO樹脂組成物溶液は、風乾および／または熱風による乾燥などで溶剤を除去される。乾燥時の設定温度は、その上限は溶剤の沸点よりも低いか、または、キャストリング用キャリアーフィルムの耐熱温度よりも低いこと（キャストリング用キャリアーフィルム上で乾燥を行う場合）が好ましく、その下限は乾燥時間や処理性などによって決められ、たとえば、トリクロロエチレンを溶剤とし、PETフィルムをキャストリング用キャリアーフィルムとして用いる場合には、室温から80℃までの範囲が好ましく、この範囲内で温度を高くすれば乾燥時間の短縮が可能となる。

また、前記PPO樹脂組成物の溶液は、基材に含浸してから溶剤を除くことにより固化物（以下

、このようなものを「プリブレグ」と称する）とすることができる。プリブレグは、どのような方法でつくっても良いが、一般的に以下のような方法でつくることができる。

すなわち、前記PPO樹脂組成物の溶液中に基材を浸漬（ディッピング）するなどして、基材にこれらのPPO樹脂組成物を含浸させ付着させる。この後、乾燥などにより溶剤を除去するだけであってもよいし、半硬化させていわゆるBステージにしてもよい。基材は、ガラスクロス、アラミッドクロス、ポリエステルクロス、ナイロンクロスなど樹脂含浸可能なクロス状物、それらの材質からなるマット状物および／または不織布などの繊維状物、クラフト紙、リントー紙などの紙などが用いられるが、これらに限定されない。このようにして、プリブレグを作成すれば、樹脂を溶融させなくてもよいので、比較的低温でより容易に行える。

上記のようにして作製したシートはキャストリング用キャリアーフィルムから剥離した後、さら

に溶剤の沸点以上の温度で乾燥させ、残留溶剤を完全に取り除く。上記のようにして作製したプリブレグも同様にして乾燥させ、残留溶剤を完全に取り除く。これらのようにして作製したシートやプリブレグは安定であるので十分に保存がきく。

これらのシートおよび／またはプリブレグなどのPPO固化物を硬化（架橋）させる場合は、ラジカル発生剤の分解温度以上の温度でシートやプリブレグを焼きつけて熱架橋を行ったり、光架橋を行ったり、これらの架橋を行なった後、または、ラジカル発生剤が配合されていないときには放射線を照射して架橋させたりする。硬化させる前に、シートおよび／またはプリブレグを所定枚重ね合わせて必要に応じて銅箔などの金属箔も重ね合わせ、加熱圧縮するなどして積層板としてもよい。

上記のようにして硬化させたシートやプリブレグなどのPPO固化物は、耐熱性、耐薬品性、物理強度も優れたものである。また、安価である。このため、この硬化させたシートやプリブレグな

どのPPO固化物は、電子材料用途として十分に使用できるものである。

以下に実施例および比較例を示す。

(実施例1a)

2.2の三つ口フラスコにポリフェニレンオキサイド100重量部、スチレンブタジエンブロックコポリマ(旭化成工業㈱のソルブレンT406)20重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート(新中村化学工業㈱のNKエステルTMP)10重量部、ジクミルパーオキサイド1.5重量部を加え、さらに、トリクロロエチレンを加えて均一溶液になるまで十分攪拌した。

この溶液を、塗工機を用いて、厚み75μmのPETフィルム上に厚みが500μmとなるように塗布した。これを50℃で約10分間乾燥した後、生成したシート(フィルム)をPETフィルムから離型し、120℃でさらに30分間乾燥してトリクロロエチレンを完全に除去して、PPO固化物のシート(厚み100μm)を得た。

(実施例1b)

せて示した。耐溶剤性は、各シートをトリクレン(東亜合成化学工業㈱製トリクロロエチレン)中に24時間浸漬して、シートの状態を

- …良
- △ …やや膨潤
- △ …膨潤
- × …不良

で評価した。引っ張り強度を物理強度の代表にした。

実施例1aで得たPPO固化物のシートを、230℃、15分間の条件で焼き付けて、架橋させ、PPO硬化物のシートを得た。

(実施例2a~9a)

第1表に示す配合により、実施例1aと同様にしてPPO固化物のシート(厚み100μm)を得た。

(実施例2b~9b)

実施例2a~9aで得た各PPO固化物のシートを、230℃、15分間の条件で焼き付けて架橋させ、PPO硬化物のシートを得た。

(比較例1a~3a)

原材料の配合割合を第1表に示すようにして、実施例1aと同様にしてPPO固化物のシート(厚み100μm)を得た。

(比較例1b~3b)

比較例1a~3aで得たPPO固化物のシートを、230℃、15分間の条件で焼き付けてPPOの固化物のシートを得た。

実施例と比較例の各シートの物性を第1表に併

第 1 表 (その1)

			実 施 例											
			1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b	4 a	4 b	5 a	5 b	6 a	6 b
配合割合(重量部)	ポリフェニレンオキサイド		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	架橋性ポリマ	スチレンブタジエン コポリマ	20	20	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,2-ポリブタジエン	—	—	—	—	20	20	5	5	—	—	—	—
		1,4-ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	—	20	20	5	5
		イソプレンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	架橋性モノマ	トリメチロールプロ パントリメタクリレ ート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		ポリエチレングリコ ールジメタクリレ ート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	開始剤	ジクミルパーオキサ イド	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
230℃、15分間の焼付けの有無 有—○ 無—×			×	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×	○
物性	耐 溶 剤 性		×	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×	△
	引っ張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		6.5	8.6	6.8	8.9	7.2	8.5	7.5	8.8	6.8	7.9	6.5	7.3
	半田耐熱性(秒)		3.5	21	3	35	6	37	7	31	5	29	3	25

第 1 表 (その2)

			実 施 例						比 較 例					
			7 a	7 b	8 a	8 b	9 a	9 b	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b
配合割合(重量部)	ポリフェニレンオキサイド		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	架橋性ポリマ	スチレンブタジエン コポリマ	—	—	—	—	20	20	20	20	20	20	5	5
		1,2-ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,4-ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		イソプレンゴム	20	20	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	架橋性モノマ	トリメチロールプロ パントリメタクリレ ート	10	10	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—
		ポリエチレングリコ ールジメタクリレ ート	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—	—	—
	開始剤	ジクミルパーオキサ イド	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	—	1.5	1.5
230℃、15分間の焼付けの有無 有—○ 無—×			×	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×	○
物性	耐 溶 剤 性		×	△	×	△	×	△	×	×	×	×	×	×
	引っ張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		6.5	7.1	6.4	7.3	6.7	7.9	6.8	6.9	6.7	6.9	7.1	7.2
	半田耐熱性(秒)		3	23	3	25	4	17	3	5	2	2	4	5

第1表にみるように、実施例1a～9aのポリフェニレンオキサイド固化物のシートは、架橋性モノマを用いていない比較例1a～3aの固化物シートよりも半田耐熱性が向上している。また、実施例1b～9bのポリフェニレンオキサイド固化物のシートは、架橋性モノマを用いていない比較例1b, 3bの硬化物シート、単に焼付けただけで硬化させていない比較例2bのシートに比べて、いずれも耐溶剤性、引っ張り強度および半田耐熱性が良い。実施例1b～9bのシートと実施例1a～9aのシートとを比べると、いずれも硬化させることにより、耐溶剤性、引っ張り強度および半田耐熱性が向上しているのがわかる。

これらの結果から、この発明にかかるPPO固化物の改質法により得られた固化物は、耐熱性、耐薬品性、および、物理強度の優れたものであるのがわかる。

#### (発明の効果)

この発明にかかるポリフェニレンオキサイド固化物の改質法は、以上にみた構成を備えているの

で、ポリフェニレンオキサイド固化物の耐熱性、耐薬品性および物理強度を向上させることができる。ことに、架橋性モノマとして、(メタ)アクリレートを用いるようにしているので、固化物の製造が極めて容易になる。

代理人 弁理士 松本武彦

手続料金 10,000円 (自発)

平成2年 3月15日

特許庁長官 殿

#### 1. 事件の表示

特願昭02-033466号

#### 2. 発明の名称

ポリフェニレンオキサイド固化物の改質法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市東区南町1丁目2番6号

名 称 (583) 松下電工株式会社

#### 4. 代理人

住 所 〒545 大阪市阿倍野区南町1丁目2番6号  
電 話 (06) 622-8218

氏 名 (7346) 弁理士 松本武彦

#### 5. 補正により増加する発明の数

な し

#### 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲欄および発明の詳細な説明欄

#### 7. 補正の内容

別紙のとおり

#### (補正の内容)

① 明細書の特許請求の範囲欄の全文を下記のとおり訂正する。

#### — 記 —

「(1) ポリフェニレンオキサイドに対し架橋性ポリマと架橋性モノマを配合し溶液混合したものをラジカル架橋させるポリフェニレンオキサイド固化物の改質法であって、前記架橋性モノマとして3官能以上の(メタ)アクリレートを用いることを特徴とするポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

② 架橋性ポリマが、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、スチレンブタジエンコポリマ、変性1,2-ポリブタジエン、および、ゴム類からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

③ (メタ)アクリレートが、エステルアクリレート類、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エーテルアクリレート類、メラミ



ンアクリレート類、アルキドアクリレート類、シリコンアクリレート類、エステルメタクリレート類、エポキシメタクリレート類、ウレタンメタクリレート類、エーテルメタクリレート類、メラミンメタクリレート類、アルキドメタクリレート類、シリコンメタクリレート類からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(4) ポリフェニレンオキサイド100重量部に対し、架橋性ポリマおよび架橋性モノマが合計1～90重量部の割合で配合される特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(5) ポリフェニレンオキサイドに対し架橋性ポリマと架橋性モノマを配合し溶液混合したものをシートとする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(6) シートとすることを、キャストニング法に

より行う特許請求の範囲第5項記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。

(7) ラジカル架橋させることを、ポリフェニレンオキサイドに対し架橋性ポリマと架橋性モノマおよびラジカル発生剤を配合し溶液混合したものをラジカル発生剤の分解温度以上の温度に加熱することにより行う特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載のポリフェニレンオキサイド固化物の改質法。」

② 明細書第4頁第19行に「として(メタ)」とあるを、「として3官能以上の(メタ)」と訂正する。

③ 明細書第8頁第7～9行に「これらは…このましい。これらは、」とあるを、「これらは3官能以上の多官能であることが必要であり、」と訂正する。

④ 明細書第16頁第4行に「(実施例2a～9a)」とあるを、「(実施例2a～8a)」と訂正する。

⑤ 明細書第16頁第8行に「(実施例2b～

9b)」とあるを、「(実施例2b～8b)」と訂正する。

⑥ 明細書第18頁の第1表(その1)を別紙のとおりに訂正する。

⑦ 明細書第19頁の第1表(その2)を別紙のとおりに訂正する。

⑧ 明細書第20頁第13行と第14行の間に下記の文言を挿入するとともに同文言の下に別紙第2表を挿入する。

「(実施例9～13)

第2表に示す配合により、実施例1aと同様にしてPPO固化物のシート(厚み100 $\mu$ m)を得、これらを、230℃、15分間の条件で焼き付けて架橋させ、PPO硬化物のシートを得た。そして、各シートの物性を第1表と同様にして第2表に併せて示した。」

第 1 表 (その1)

		実 施 例											
		1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b	4 a	4 b	5 a	5 b	6 a	6 b
配合割合 (重量部)	ポリフェニレンオキシド	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	架橋性ポリマ	スチレンブタジエン コポリマ	20	20	5	5	—	—	—	—	—	—	—
		1,2-ポリブタジエン	—	—	—	—	20	20	5	5	—	—	—
		1,4-ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	20	20	5	5
		イソプレンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	架橋性モノマ	トリメチロールプロ パントリメタクリレ ート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	開始剤	ジクミルパーオキシ aid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
230℃、15分間の焼付けの有無 有…○ 無…×		×	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×	○
物性	耐 溶 剤 性	×	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×	△
	引っ張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	6.5	8.6	6.8	8.9	7.2	8.5	7.5	8.8	6.8	7.9	6.5	7.3
	半田耐熱性 (秒)	3.5	21	3	35	6	37	7	31	5	29	3	25

第 1 表 (その2)

			実 施 例				比 較 例					
			7 a	7 b	8 a	8 b	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b
配合 割合 (重量部)	ポリフェニレンオキシド		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	架橋性ポリマ	スチレンブタジエン コポリマ	—	—	—	—	20	20	20	20	5	5
		1,2-ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,4-ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		イソプレンゴム	20	20	5	5	—	—	—	—	—	—
	架橋性モノマ	トリメチロールプロ パントリメタクリレ ート	10	10	10	10	—	—	—	—	—	—
	開始剤	ジクミルパーオキシ aid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	—	1.5	1.5
230℃、15分間の焼付けの有無 有…○ 無…×			×	○	×	○	×	○	×	○	×	○
物 性	耐 溶 剤 性		×	△	×	△	×	×	×	×	×	×
	引っ張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		6.5	7.1	6.4	7.3	6.8	6.9	6.7	6.9	7.1	7.2
	半 田 耐 熱 性 (秒)		3	23	3	25	3	5	2	2	4	5

第 2 表

			実 施 例				
			9	10	11	12	13
配 合 剤 合 成 部	ポリフェニレンオキシド		100	100	100	100	100
	架橋性ポリマ	スチレンブタジエン コポリマ	20	20	20	20	20
	架橋性モノマ	トリメチロールプロパン トリメタクリレート	80	—	—	—	—
		ペンタエリスリトール トリメタクリレート	—	80	—	—	—
		ペンタエリスリトール トリアクリレート	—	—	80	—	—
		トリメチロールメラミン トリメタクリレート	—	—	—	80	—
		トリメチロールメラミン トリアクリレート	—	—	—	—	80
	開始剤	ジクミルパーオキシド	4	4	4	4	4
230℃、15分間の焼付けの有無 有—○ 無—×			○	○	○	○	○
物 性	耐 溶 剤 性		○	○	○	○	○
	引っ張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		8.0	7.8	7.8	8.0	8.0
	半田 耐 熱 性 (秒)		60	60	60	60	60